ساخت و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی با ذرات تقویت‌کننده در سیستم Al-Zr با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی*

مسعود مشرفی‌فر[۱]

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با نانوذرات اکسیدی و ذرات بین فلزی در سیستم Al-Zr با روش آسیاکاری مکانیکی به صورت درجا تولید و بهینه‌سازی شد. آسیاکاری مخلوط پودری حتی در زمان‌های طولانی منجر به تولید فازهای بین فلزی در سیستم Al-Zr نمی‌شود. درحالی که در جریان عملیات حرارتی پس از آسیاکاری و انجام واکنش بین اجزای این مخلوط پودری، فازهای Al_3Zr و Al_2O_3 تشکیل می‌شوند. با انجام عملیات پرس سرد و تف‌جوشی بواسطه حضور فازهای Al_3Zr و Al_2O_3 سختی به ۹۸ HV افزایش و نرخ سایش نمونه‌های تولید شده بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت زمینه آلومینیومی، Al_3Zr، Al_2O_3، آسیاکاری مکانیکی، عملیات حرارتی، پرس سرد، سایش

Production and Characterization of an Aluminum Based Nanocomposite Reinforced With Particles from the Al-Zr System by Means of Mechanical Alloying Process

M. Moshrefifar

Abstract

In this study, an aluminum matrix nanocomposite reinforced with oxide nanoparticles as well as intermetallic particles in the Al-Zr system was produced and optimized through mechanical milling. Results revealed that even long milling times of the powder mixture would not lead to the production of intermetallic phases in the Al-Zr system. This is while Al_3Zr and Al_2O_3 phases form during subsequent heat treatment after milling by the implementation of the relevant reactions between the powder mixture components. After cold pressing and sintering, the hardness increased to 98 HV due to the presence of Al_3Zr and Al_2O_3 phases. In addition, the wear resistance of the bulk samples decreased significantly.

Key Words *Nanocomposite, Al_3Zr, Al_2O_3, Mechanical Alloying, Heat Treatment, Cold pressing, Wear.*

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ۹۲/٦/١٦ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ٩٤/١١/٢٧ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: مربی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

مقدمه

آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل برخورداری از خواص مطلوبی مانند چگالی پایین، مقاومت در برابر خوردگی بالا و نسبت استحکام به وزن قابل قبول، کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارند. در عین حال، آلومینیوم و آلیاژهای آن دارای نقاط ضعفی نظیر سختی و مقاومت به سایش پایین نیز هستند. همچنین، به دلیل کاهش خواص مکانیکی آلومینیوم و آلیاژهای آن در دمای بالا، استفاده از این مواد در کاربردهایی که همراه با اعمال سیکل‌های حرارتی باشد، با محدودیت‌هایی مواجه است. این نقایص موجب ایجاد محدودیت در کاربرد آلومینیوم و آلیاژهای آن شده و به همین دلیل تحقیقات زیادی در جهت رفع این مشکلات صورت گرفته است [1].

در سال‌های اخیر تولید و کاربرد کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی که با ذرات سرامیکی تقویت شده‌اند، به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا و مقاومت سایشی و پایداری حرارتی مناسب در دماهای بالا مورد توجه قرار گرفته است. از معروفترین گروه‌های کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی می‌توان به کامپوزیت‌های $Al-Al_2O_3$، $Al-SiC$، $Al-B_4C$ و $Al-ZrO_2$ اشاره نمود. این کامپوزیت‌ها در بسیاری از صنایع مانند هوافضا، خودروسازی و صنایع نظامی کاربرد دارند. نتایج تحقیقات حاکی از آن است که در صورت استفاده از ذرات تقویت‌کننده با ابعاد نانومتری، خواص مذکور به نحو چشمگیری افزایش می‌یابد. علاوه بر این، کوچک شدن اندازه دانه‌های زمینه کامپوزیت تا زیر ۱۰۰ نانومتر یا به اصطلاح نانوساختار شدن زمینه کامپوزیت، نیز موجب بهبود قابل ملاحظه خواص آن می‌شود [1,2].

هدف پژوهش حاضر، ساخت نانوکامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با نانوذرات اکسیدی و ذرات بین فلزی در سیستم Al-Zr با روش آسیاکاری مکانیکی می‌باشد.

کامپوزیت‌های زمینه فلزی Metal Matrix Composites (MMCs) با زمینه آلیاژهای سبک از قبیل آلومینیوم و منیزیم و تقویت‌شده با ذرات سرامیکی از قبیل کاربید سیلیسیوم، آلومینا و زیرکونیا را می‌توان به عنوان دسته‌ای از مواد پیشرفته در نظر گرفت که دارای وزن کم، استحکام بالا، مدول الاستیسیته بالا، ضریب انبساط حرارتی کم و مقاومت سایشی مناسب می‌باشند. معمولاً ترکیبی از این خواص به تنهایی در یک ماده ساده یافت نمی‌شود [1].

هدف از ساخت مواد کامپوزیتی زمینه فلزی با استفاده از ذرات تقویت کننده سرامیکی، ترکیب خواص مطلوب فلزات و سرامیک‌ها می‌باشد. افزودن ذرات دیرگداز سخت با مدول الاستیسیته بالا به زمینه فلزی منعطف، ماده‌ای را نتیجه می‌دهد که خواصی بینابین ذرات سرامیکی و آلیاژ زمینه داشته باشد. فلزات، ترکیب خوبی از خواصی چون استحکام و انعطاف‌پذیری دارند ولی در برخی مواقع صلابت کمی داشته در حالی که سرامیک‌ها سخت و ترد می‌باشند. در میان ذرات سرامیکی، زیرکونیا هم مستثنا نبوده اما عدم ترشوندگی آن با آلومینیوم باعث بروز مشکلاتی می‌گردد. زیرکونیا ماده دیرگدازی است که دمای ذوب آن در حدود ۲۶۸۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. زیرکونیا دارای خواص مناسبی از قبیل پایداری در برابر شوک‌های حرارتی، نقطه‌ی ذوب بالا و پایداری ترمودینامیکی بالا می‌باشد تنها مشکل زیرکونیا، تغییرات آلوتروپیکی آن در درجه حرارت‌های گوناگون می‌باشد. زیرکونیا تا دمای زیر ۱۱۷۰ درجه سانتیگراد پایدار بوده و دارای ساختار مونوکلینیک می‌باشد [2,3].

مواد و روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش، جهت آلیاژسازی مکانیکی، از پودرهای آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم (خلوص ۹۹/۹٪) استفاده شد. پودر آلومینیوم از شرکت متالورژی پودر خراسان و پودر زیرکونیا از شرکت آلدریچ آمریکا تهیه شد. اندازه و شکل ذرات پودر

آلومینیوم در جدول(۱) آمده است. در الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای فوق هیچگونه فاز ثانویه مشاهده نشد.

جدول ۱ اندازه و شکل ذرات پودر آلومینیوم

شکل ذرات	اندازه ذرات (µm)	ماده اولیه
کشیده و نامنظم	۱۰۰>	آلومینیوم

درصد وزنی مخلوط پودری $Al\text{-}ZrO_2$ به نحوی انتخاب شد که در صورت انجام واکنش مناسب بین اجزاء، نانوکامپوزیت زمینه آلومینیمی حاوی ترکیبات بین‌فلزی نانومتری در سیستم Al-Zr و اکسید آلومینیم باشد. به همین دلیل، پودر مواد اولیه با درصدهای وزنی ۵۰–۵۰ با یکدیگر مخلوط شدند. به منظور بررسی امکان تولید فاز بین‌فلزی از اکسید زیرکونیوم و آلومینیوم در زمینه آلومینیوم به صورت درجا، مخلوط پودرهای آلومینیوم و زیرکونیا تحت عملیات آسیاکاری و عملیات حرارتی در اتمسفر آرگون قرار گرفت.

به منظور مطالعه تحولات شیمی‌فیزیکی و تغییرات فازی مواد از دستگاه DTA (Model STA504) استفاده گردید. محدوده‌ی دمایی مورد استفاده بین ۲۵ تا ۱٤۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ افزایش دما ۱۷ درجه بر دقیقه تنظیم شد. با توجه به نمودارهای بدست آمده دمای مناسب جهت عملیات حرارتی انتخاب گردید. عملیات آسیاکاری در اتمسفر گاز آرگون و در دمای محیط انجام گرفت. در تمام آزمایش‌ها تعداد گلوله‌ها ۵ عدد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سرعت چرخش محفظه ۵۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. جهت بررسی تحولات ساختاری و تغییرات مورفولوژیکی در مخلوط پودری حین آسیاکاری، بعد از گذشت بازه‌های زمانی معین مقدار کمی پودر از مخلوط درون محفظه بیرون آورده و کدگذاری شد. پودرهایی که به مدت زمان مناسب تحت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفته بودند در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان ٦۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند. در ابتدا به منظور جلوگیری از اکسید شدن چند گرم از نمونه‌های پودری شکل در یک فویل فولاد زنگ‌نزن با ابعاد ۳ در ۳ سانتیمتر ریخته، فویل به طور کامل بسته شد تا هوای موجود تا حد امکان خارج گردد. لازم به ذکر است که نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی در هوا سرد شدند.

پراش پرتو ایکس یکی از روش‌های اساسی برای تعیین اندازه دانه در مواد نانوساختار می‌باشد. میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری هم می‌توانند تصویر مستقیمی از دانه‌ها و توزیع اندازه آنها ارائه دهند ولی به دلیل احتمال همپوشانی دانه‌ها امکان خطا در تعیین اندازه دانه وجود دارد. اعتبار نتایج میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری منوط به چگونگی توصیف ریزساختار تمام نمونه توسط لایه نازکی از آن است. در مقابل، روش‌های غیرمستقیم بر مبنای پهن شدن قله‌های پراش در الگوی پراش پرتو ایکس، مزایایی از جمله بزرگتر بودن سطح و حجم نمونه مورد بررسی و سهولت نمونه‌سازی را در بر دارند. علاوه بر این، تعیین کرنش شبکه اغلب تنها از طریق XRD امکان پذیر است. در این پژوهش از رابطه ویلیامسون- هال [4,5] برای تعیین اندازه دانه‌های کریستالی استفاده شد:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta \qquad (1)$$

در این رابطه β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن است. اگر داده‌های مربوط به $\beta\ \cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای چندین پیک XRD در زوایای مختلف رسم شود، باید بر روی یک خط راست واقع شوند. از روی شیب آن خط می‌توان کرنش(ε) و از روی عرض از مبدا آن اندازه دانه (D) را تعیین کرد. آزمایش‌های سایش با استفاده از یک دستگاه سایش رفت و برگشتی انجام

گرفت. جهت تعیین نیروی مناسب برای انجام این تست، آزمون بارپذیری روی نمونه آلومینیوم خالص انجام شد و برطبق آن بار ۱۰ نیوتن انتخاب شد. آزمون سایش تحت بار ۱۰ نیوتن و سرعت خطی ۰/۱٤ متر بر ثانیه انجام گرفت. قبل از انجام آزمایش، نمونه‌ها و سوزن ساینده به دقت ۰/۱ میلی‌گرم توزین شدند. مسافت لغزش تا ۵۰۰ متر بوده و کاهش وزن نمونه‌ها پس از طی مسافت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ٤۰۰ و ۵۰۰ متر، اندازه‌گیری شد. ضرایب اصطکاک متوسط نیز در مورد هر نمونه تعیین شد. به منظور بررسی تکرارپذیری، تمام آزمون‌های سایشی دو مرتبه تکرار شده و میانگین نتایج آن‌ها گزارش شد. در مورد هر نمونه، ذرات سایشی به طور جداگانه جمع‌آوری شدند. نمودارهای ضرایب اصطکاک بر حسب مسافت لغزش به طور همزمان به وسیله دستگاه سایش و با استفاده از رابطه ۲ ترسیم شد:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (۲)$$

در این رابطه F نیروی اصطکاکی و N نیروی عمودی اعمال شده از طرف سوزن ساینده بر روی نمونه است. همچنین از رابطه (۳) جهت محاسبه نرخ سایش (W_R) نمونه‌های نانوکامپوزیتی استفاده شد:

$$W_R = \frac{M}{L} \quad (۳)$$

که در این رابطه M میزان کاهش وزن نمونه (mg) پس از پایان هر آزمون و *L* مسافت سایش (m) است. از هر نمونه، ده مرتبه آزمون سختی سنجی و ریزسختی سنجی انجام شد و میانگین آنها ثبت گردید.

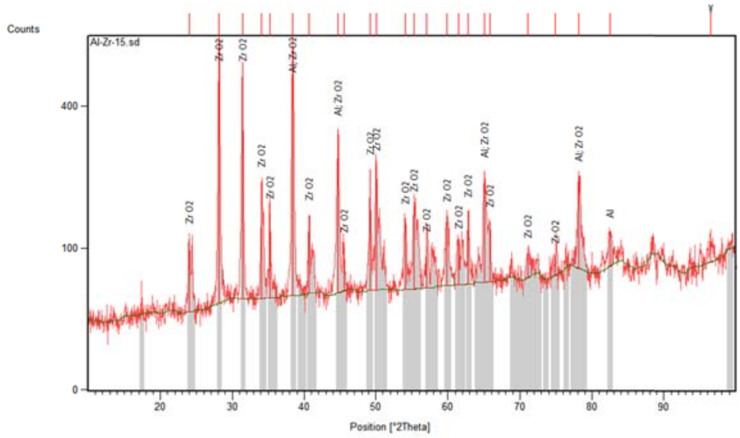
نتایج و بحث

بررسی تغییرات فازی در حین آسیاکاری

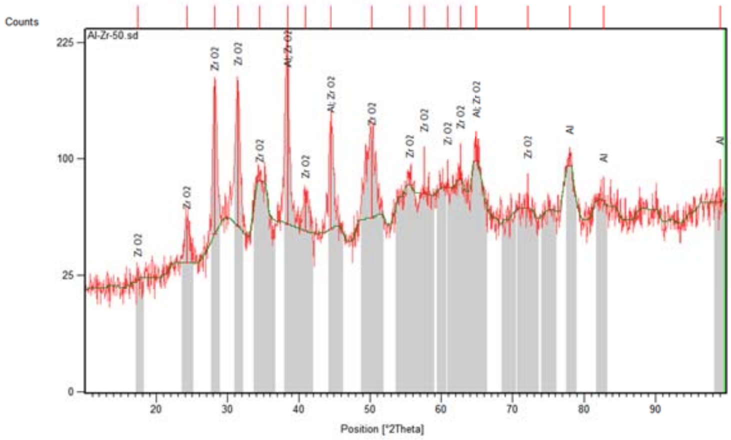
شکل (۱) و (۲) الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه مورد نظر را پس از گذشت ۱۵ و ۵۰ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهند. در الگوی مربوط به نمونه پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری، قله‌های پراش آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم مشاهده می‌گردد. با افزایش زمان آسیاکاری از شدت قله‌های پراش آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم به مرور کاسته و بر پهنای آنها افزوده شد. این افزایش پهنا به دلیل ریز شدن اندازه دانه‌ها تا گستره نانومتری و افزایش کرنش‌های الاستیک داخلی می‌باشد [6]. بعد از گذشت ۵۰ ساعت از زمان آسیاکاری، برخی از قله‌های پراش در الگوی پراش کاملاً محو شدند (شکل (۲)). این پدیده می‌تواند بدلیل حل شدن در شبکه آلومینیوم یا شکسته شدن ساختارها و تبدیل آن به ذرات نانومتری و توزیع در زمینه و یا تبدیل آن به حالت آمورف باشد [٤و۵]. اما نکته بسیار مهم قابل استنتاج از شکل (۱) این است که به نظر می رسد در جریان آسیاکاری مخلوط پودری $Al\text{-}ZrO_2$، واکنشی میان اجزا رخ نداده و فازی که حاکی از واکنش میان اجزا باشد تشکیل نگردیده است. به نظر می‌رسد دلیل عدم تشکیل فاز ترکیبات بین‌فلزی در سیستم Al-Zr در جریان آسیاکاری، عدم تأمین انرژی اکتیواسیون مورد نیاز جهت تشکیل این فازها است. از طرف دیگر، این فازها دارای ساختار بسیار پیچیده و پیوندهای کوالانسی می‌باشند که این عوامل باعث افزودن به دشواری واکنش میان اجزای تشکیل‌دهنده آن حین آسیاکاری می‌گردد.

بررسی اندازه دانه‌ها پس از آسیاکاری

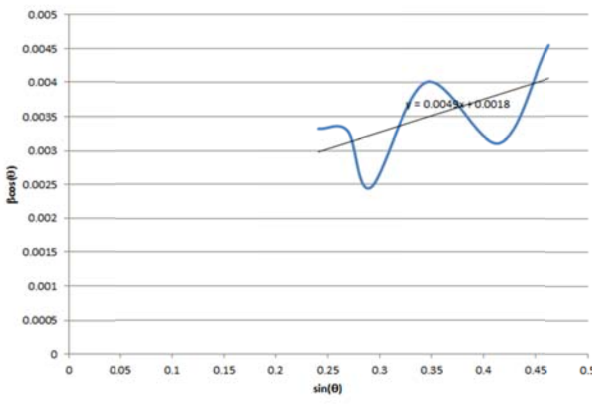
ابتدا این بررسی را در مورد نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت انجام می‌دهیم. در مورد آلومینیوم به دلیل روی هم افتادن پیک قله‌های پراش آن با زیرکونیا، امکان انجام این محاسبات وجود ندارد؛ لذا قله‌های پراش موجود در زوایای مختلف برای اکسید زیرکونیوم انتخاب گردید.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری $Al\text{-}ZrO_2$ پس از آسیاکاری به مدت ۱۵ ساعت



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری $Al\text{-}ZrO_2$ پس از آسیاکاری به مدت ۵۰ ساعت



شکل ۳ نمودار $\beta\cos\theta$ بر حسب $\sin\theta$ برای پیک‌های اکسید زیرکونیوم پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری

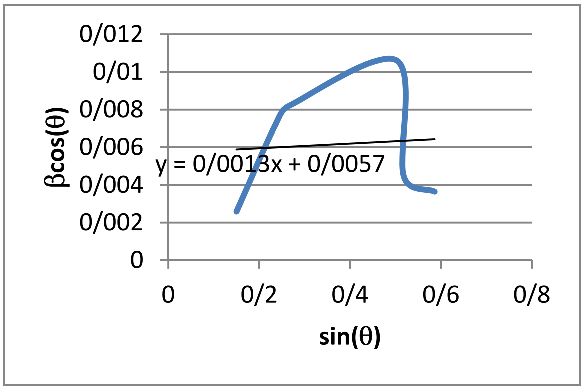
سپس نمودار $\beta\mathrm{Cos}\theta$ بر حسب $\mathrm{Sin}\theta$ برای این قله‌های پراش رسم شد. اندازه دانه‌ها توسط عرض از مبدا بهترین خط گذرنده از نقاط موجود طبق رابطه (۱) تعیین گردید. عرض از مبدا بهترین خط گذرنده برابر با

۰/۰۰۱۸ بوده که از این طریق اندازه دانه‌های اکسید زیرکونیوم پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری به ۷۷ نانومتر می‌رسد (شکل (۳)). در ادامه، این بررسی در مورد نمونه آسیاکاری شده به مدت ۵۰ ساعت نیز صورت گرفت. عرض از مبدا بهترین خط گذرنده ۰/۰۰۵۷ و اندازه دانه در این نمونه ۲۵ نانومتر تعیین شد (شکل (٤)). همانگونه که ملاحظه می‌شود، در اثر افزایش زمان آسیاکاری، اندازه دانه‌های زیرکونیا از ۷۷ نانومتر به ۲۵ نانومتر کاهش می‌یابد.

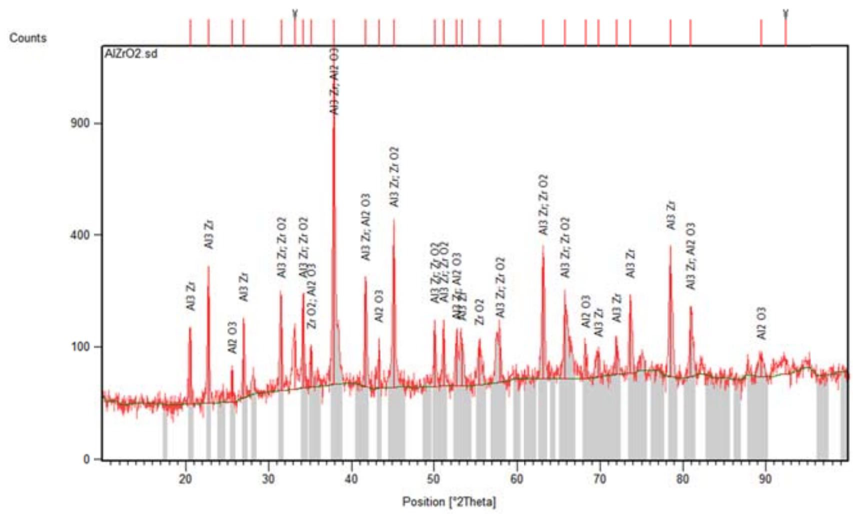
آلیاژسازی مکانیکی باعث تغییر شکل پلاستیکی ذرات و پدیده کارسختی نیز می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی منجر به کاهش اندازه دانه پودر و در نهایت افزایش سختی می‌شود.

عملیات حرارتی پودر آسیاب شده

جهت بررسی امکان تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در جریان عملیات حرارتی بعدی، مخلوط پودری آسیاب شده تحت عملیات حرارتی در اتمسفر معمولی در دمای $700^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس از این پودر در شکل (۵) مشاهده می‌گردد. الگوی پراش مخلوط پودری آسیاب شده پس از عملیات حرارتی شامل قله‌های پراش اکسید آلومینیوم، اکسید زیرکونیوم و ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr است. منفی‌تر بودن انرژی آزاد تشکیل این فازها در دمای عملیات حرارتی علت تشکیل آن‌ها می‌باشد. با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال [٤,٥] محاسبات اندازه دانه‌های فازهای Al_3Zr و Al_2O_3 مطابق با عرض از مبداهای به دست آمده از روی قله‌های پراش الگوی پراش پرتو ایکس نمونه عملیات حرارتی شده، به ترتیب ٤۳ و ۹۳ نانومتر بدست آمد. اندازه دانه در شرایط مختلف به طور خلاصه در جدول(۲) آمده است. می‌توان این گونه استنباط کرد که انرژی حاصل از برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر حین انجام فرآیند آسیاکاری، انرژی اکتیواسیون لازم برای انجام واکنش را کاهش می‌دهد [7,10]. هدف اصلی از استفاده از این مخلوط پودری در حقیقت حذف کلوخه‌ها و خوشه‌های نانوذرات از طریق گنجاندن نانوذرات مجزا در داخل یک زمینه فلزی است. این مسئله باعث خواهد شد تا نیروی جاذبه بین نانوذرات کاهش یافته و به توزیع یکنواخت نانوذرات در فرآیند ساخت کامپوزیت نیز کمک شود.



شکل ٤ نمودار βCosθ بر حسب Sinθ برای پیک‌های اکسید زیرکونیوم پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری



شکل۵ الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودری $Al\text{-}ZrO_2$ پس از آسیاکاری به مدت ۱۵ ساعت و عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰C°

جدول ۲ اندازه دانه ذرات در شرایط مختلف

	ZrO_2	ZrO_2	Al_3Zr	Al_2O_3
زمان آسیاکاری (ساعت)	۱۵	۵۰	۱۵	۱۵
کرنش (شیب نمودار)	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۲۲	۰/۰۱۱۱
عرض از مبدا	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۵۷	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۱۵
اندازه دانه (نانومتر)	۷۷	۲۵	٤۳	۹۳

مطابق با نتایج حاصل و منابع مطالعه شده می‌توان این گونه استنباط کرد که حین انجام فرآیند آسیاکاری پرانرژی، در اثر نیروهای ضربه‌ای و برشی شدید ناشی از گلوله‌های آسیاب، خوشه‌های نانوذرات از بین رفته و نانوذرات به صورت مجزا در زمینه پودر حاصله توزیع خواهند شد. توزیع یکنواخت نانوذرات در زمینه پودر سبب افزایش فاصله بین نانوذرات و در نتیجه کاهش نیروی جاذبه بین آنها خواهد شد. همچنین انرژی حاصل از برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر، انرژی اکتیواسیون لازم برای انجام واکنش را کاهش می‌دهد [7,10]. در حین انجام فرآیند آسیاکاری، به خاطر شکست‌های مکرر ذرات پودر و جوش خوردن مجدد آنها، سطح تماس ذرات واکنش دهنده افزایش می‌یابد. این مسأله باعث می‌شود نیازی به انجام نفوذ در مسیرهای طولانی وجود نداشته باشد و واکنش تسهیل شود. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس، انجام آسیاکاری تا مدت زمان ۵۰ ساعت تنها باعث کاهش ارتفاع قله‌های پراش آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم و افزایش پهنای آنها شده که گویای کاهش اندازه دانه و افزایش کرنش‌های الاستیک داخلی ذرات پودر در اثر آسیاکاری می‌باشد. کاهش اندازه دانه‌ها تا مقیاس نانومتری و نیز افزایش چگالی عیوب کریستالی سبب تسریع در سینتیک واکنش‌ها می‌گردد [6]. در اثر برخورد گلوله‌ها به پودر در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، انرژی مکانیکی آنها به ذرات پودر انتقال یافته و تغییر شکل پلاستیکی شدیدی در ذرات پودر به وجود می‌آید. این تغییر شکل باعث ایجاد عیوب کریستالی به ویژه نابجایی‌ها در شبکه می‌گردد. با افزایش چگالی

نابجایی‌ها، ساختارهای سلولی و در مرحله بعد دانه‌های فرعی ایجاد شده و در نهایت به دانه‌های اصلی تبدیل می‌شوند. این مکانیزم منجر به کاهش اندازه دانه‌ها می‌شود [12,14]. به موازات این اتفاقات در ساختار آلومینیوم، اکسید زیرکونیوم نیز در حین آسیاکاری خرد شده و در زمینه آلومینیوم پراکنده می‌گردد. در نهایت، ساختار ظریفی از آلومینیوم و اکسید زیرکونیوم بدست می‌آید. پدیده‌های یاد شده انجام واکنش احیای اکسید زیرکونیوم توسط آلومینیوم را در حین عملیات حرارتی فراهم می‌آورد.

واکنش قابل انجام در سیستم $Al\text{-}ZrO_2$ را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$4Al + 3ZrO_2 \rightarrow 2\alpha - Al_2O_3 + 3[Zr] \quad (٤)$$

$$xAl + y[Zr] \rightarrow Al_xZr_y \quad (٥)$$

با در نظر گرفتن دیاگرام فازی دوتایی $Al\text{-}Zr$، اگر مقدار Al بیش از ٤٧ درصد وزنی باشد، ترکیب Al_XZr_y به صورت Al_3Zr خواهد بود. با افزایش کسر حجمی ماده تقویت‌کننده در کامپوزیت، میزان Zr افزایش خواهد یافت. بنابراین رابطه (٥) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$3Al + [Zr] \rightarrow Al_3Zr \quad (٦)$$

ارتباط بین تغییرات انرژی آزاد گیبس فازهای α-Al_2O_3، ZrO_2، Al، Zr و Al_3Zr با دما و با توجه به داده‌های ترمودینامیکی طبق روابط زیر خواهد بود:

$$\Delta G^0_{\alpha-Al_2O_3} = -1765285.5 + 329.24T \quad (٧)$$

$$\Delta G^0_{ZrO_2} = -1082151.4 + 198.52T \quad (٨)$$

$$\Delta G^0_{Al_3Zr} = -251.383 + 319.40T \quad (٩)$$

$$\Delta G^0_{Al} = -5609.90 + 11.35T \quad (١٠)$$

$$\Delta G^0_{Zr} = -8308.60 + 11.23T \quad (١١)$$

بر این اساس، تغییرات انرژی آزاد گیبس معادله (٤) طبق رابطه زیر خواهد بود:

$$\Delta G^0_T = 3\Delta G^0_{Zr} + 2\Delta G^0_{\alpha-Al_2O_3} - 4\Delta G^0_{Al} - 3\Delta G^0_{ZrO_2} = -176.603 + 54.63T \quad (١٢)$$

با در نظر گرفتن ΔG°_T برابر با صفر، دمای معادله (١٢) برابر با ٢٩٦٠ درجه سانتیگراد خواهد شد. بررسی‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهد که با توجه به اینکه تغییرات انرژی آزاد گیبس α-Al_2O_3 خیلی کمتر از Al_3Zr می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که اولویت تولید و پایداری فاز Al_2O_3 بسیار بیشتر از فاز Al_3Zr است. بنابراین، می‌توان واکنش کلی قابل انجام در سیستم $Al\text{-}ZrO_2$ را با استفاده از فعال‌سازی مکانیکی به صورت واکنش زیر نوشت [15]:

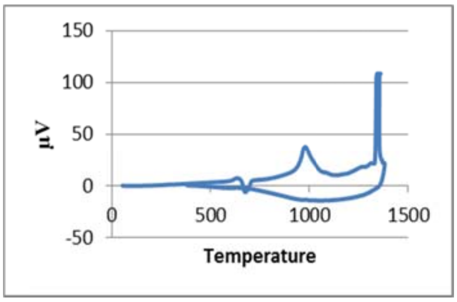
$$13Al + 3ZrO_2 \rightarrow 2\alpha - Al_2O_3 + 3Al_3Zr \quad (١٣)$$

بررسی‌های کالریمتری

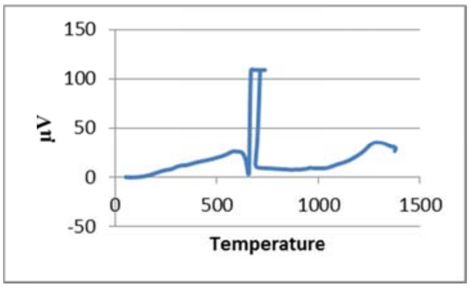
در کاربردهای علمی و تکنولوژیکی، پرس و تف‌جوشی ذرات پودری نانوساختار اجتناب ناپذیر است. از سوی دیگر، مواد نانوساختار به علت دارا بودن دانسیته مرزدانه بالای از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند. گزارشات متعددی مبنی بر رشد چشمگیر دانه‌های برخی مواد نانو ساختار در دماهای بالا و حین تف‌جوشی انتشار یافته است. بنابراین، مطالعه پایداری حرارتی ترکیبات نانوساختار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

در شکل‌های(٦) و (٧) منحنی‌های آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) نمونه حاوی ٥٠ درصد ZrO_2 قبل و بعد از فعال‌سازی مکانیکی ارائه شده است. لازم به ذکر است که نرخ گرمایش در این منحنی‌ها ١٧ درجه سانتیگراد بر دقیقه می‌باشد. مطابق با شکل (٥)، یکی از این سه قله مشاهده شده به صورت گرماگیر بوده که در حوالی $650^{\circ}C$ وجود دارد و متناظر با ذوب آلومینیوم

است. این در حالی است که قله‌های پراش گرمازای دیگری در حوالی ۱۰۰۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد وجود دارد.



شکل ٦ نمودار آنالیز حرارتی مربوط به مخلوط پودر آلومینیوم و زیرکونیا آسیاکاری نشده



شکل ۷ نمودار آنالیز حرارتی مربوط به مخلوط پودر آلومینیوم و زیرکونیا آسیاکاری شده

نتایج بررسی‌های محققین نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون ذرات پودر آلومینیم در طی مراحل متعدد و پیچیده‌ای صورت می‌گیرد [16,18]. علت این موضوع، وجود پوسته اکسیدی Al_2O_3 بر روی ذرات پودر آلومینیم گزارش شده است؛ به گونه‌ای که بعد از ذوب آلومینیم داخل پوسته، به دلیل ممانعت از تماس مذاب با اتمسفر توسط این پوسته، فرآیند اکسیداسیون به تعویق می‌افتد. نتایج بررسی‌های آنالیز حرارتی نیز نشان می‌دهد که این فرآیند تا دماهای بالاتر از ºC ۱۰۰۰ می‌تواند به تعویق افتد، زمانی که انبساط مذاب باعث پارگی پوسته و تراوش آن به خارج از پوسته شود. این موضوع به خوبی در نتایج کالریمتری مربوط به نمونه آسیاکاری نشده نیز مشاهده می‌شود (شکل ٦). علاوه بر این، موضوع نتایج بررسی‌های فازشناسی حسنی و همکاران [16,17] نشان می‌دهد که بعد از پاره شدن پوسته سرامیکی Al_2O_3 و اکسیداسیون مذاب، بلافاصله پوسته اکسیدی جدید تشکیل شده مانع از اکسیداسیون مابقی آلومینیم می‌شود. لذا، این امکان وجود دارد که با افزایش مجدد دما و انبساط مذاب، پارگی پوسته جدید تکرار شده و اکسیداسیون دیگری رخ دهد که این پدیده در منحنی‌های کالریمتری ارائه شده در مقاله در دمای ºC ۱۳۰۰ به خوبی نشان داده شده است.

در مورد نمونه آسیاکاری شده و شکل (۷)، در اینجا نیز قله‌ی مربوط به ذوب آلومینیوم در دمای تقریبی ºC ٦۳۰ مشاهده می‌شود. البته با این تفاوت که بلافاصله پس از ذوب آلومینیوم، قله‌ی گرمازای دیگری در دمای ºC ۷۰۰ وجود دارد که به مراتب کمتر از قله‌ی مشاهده شده در نمونه آسیاکاری نشده است و بیانگر انجام واکنش است. دمای شروع واکنش در این نمونه ºC ٦٤۰ است که بسیار کمتر از نمونه آسیاکاری نشده است. نتایج بررسی‌ها در این زمینه نشان می‌دهد که تنش موجود در پوسته سرامیکی به شدت می‌تواند انسجام و استحکام آن و در نتیجه مقاومت در برابر انبساط مذاب را تحت تاثیر قرار داده و باعث کاهش آن شود [18]. با توجه به این موضوع، به خوبی مشخص می‌شود که استحکام پوسته با انجام فعالسازی مکانیکی به شدت کاهش می‌یابد، به گونه‌ای که دیگر در برابر انبساط مذاب نمی‌تواند نقش محافظ را ایفا کند. بر این اساس، بعد از فعالسازی مکانیکی بلافاصله بعد از ذوب، پوسته پاره شده و اکسیداسیون رخ می‌دهد. از دیگر تفاوت‌های جزئی بین شکل‌های (٦) و (۷) می‌توان به بزرگتر بودن قله واکنش گرماگیر در نمونه آسیاکاری نشده اشاره کرد که می‌توان علت این امر را نزدیکی قله واکنش ترکیب بین‌فلزی و تولید Al_3Zr به قله ذوب آلومینیوم دانست. با انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه آسیاکاری شده در دمای ºC ۷۰۰،

فصل مشترک مذاب–جامد بین آلومینیوم مذاب و ZrO_2 جامد شکل می‌گیرد. اتم‌های آلومینیوم در این شرایط توانایی واکنش با ZrO_2 و تشکیل Al_2O_3 و تولید زیرکونیوم فعال در فصل مشترک را دارند. مهمترین پارامترهای کنترل‌کننده این اتفاقات عبارتند از دما، سطح ZrO_2 در تماس با آلومینیوم و مباحث مربوط به ترشوندگی آلومینیوم و ZrO_2. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که آلودگی‌های سطحی فاز ZrO_2 نقش بسیار مهمی در انجام واکنش ذکر شده دارد [15].

همانگونه که ذکر شد، با انجام واکنش (٤)، زیرکونیوم فعال ایجاد شده و در نتیجه آن و با توجه به ماهیت گرمازا بودن واکنش، شاهد افزایش دما به صورت موضعی هستیم. بنابراین، در شرایطی که دما در ناحیه واکنش به طور قابل توجهی افزایش یافته است، اتم‌های زیرکونیوم می‌توانند به راحتی نفوذ کرده و با آلومینیوم واکنش دهند و در نهایت ترکیب Al_3Zr حاصل شود. علت کاهش دمای واکنش در اثر آلیاژسازی مکانیکی این است که این فرآیند منجر به ایجاد حجم بالایی از عیوب ساختاری، جاهای خالی، مرزدانه و فاز آمورف در ذرات پودر می‌شود. همچنین، برای نفوذ اتمی از میان موارد مذکور نیاز به انرژی اکتیواسیون بسیار کمتری بوده و بنابراین به عنوان مسیرهای با سرعت نفوذ بالا شناخته شده‌اند. علاوه بر این، آلیاژسازی مکانیکی باعث افزایش سطح تماس ذرات به طرز چشمگیری می‌شود بنابراین، سینتیک انجام واکنش بالا رفته و واکنش راحت‌تر انجام می‌گردد.

با توجه به مطالب ارائه شده، چنانچه فعالسازی مکانیکی قبل از فرآیند تف‌جوشی صورت نگیرد، آلومینیم ذوب شده و بدون هیچگونه تغییری پس از سرد شدن به حالت اولیه باز می‌گردد. لذا برای تولید کامپوزیت، نیاز به فعالسازی و فراهم نمودن مقدمات لازم جهت شرکت آلومینیم مذاب در این فرآیند وجود دارد.

تهیه قطعات از پودرهای نانوکامپوزیتی

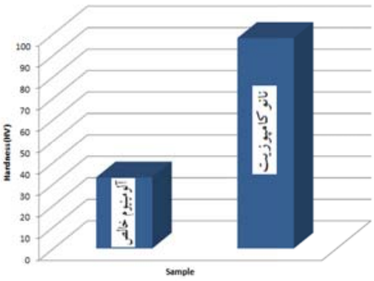
برای ارزیابی خواص فیزیکی، مکانیکی و کاربرد صنعتی مواد نانوساختار، نیاز به تولید پودر و سپس به کارگیری روش‌های مناسب جهت تبدیل پودر به قطعه می‌باشد. بنابراین، یک مرحله فشرده‌سازی برای تبدیل پودر به قطعه لازم است. تمام روش‌هایی که در متالورژی پودر برای فشرده‌سازی استفاده می‌شود برای مواد نانوساختار هم قابل اجرا است. فشرده‌سازی موفقیت‌آمیز پودرهای نانوساختار کار آسانی نیست، زیرا در عین اینکه باید محصولی متراکم و عاری از تخلخل حاصل شود، باید از رشد دانه جلوگیری شود. از آنجا که خواص منحصر به فرد مواد نانوساختار به شدت تحت تأثیر تخلخل، ترک و عدم پیوستگی در ماده می‌باشد، تولید محصول با کمترین تخلخل و با چگالی نزدیک به مقدار تئوری و در عین حال پایداری ساختار نانو، در خواص این مواد تأثیر بسزایی دارد. به منظور بررسی خواص نانوکامپوزیت تولیدی، سعی شد از پودرهای تولیدی به نحوی قطعه تولید شود. برای حصول این منظور ابتدا عملیات پرس سرد تحت فشار ۲۲۵ مگاپاسکال و سپس عملیات تف‌جوشی در دمای $^{\circ}C$ ۷۰۰ انجام شد.

بررسی سختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی

شکل(۸) تغییرات سختی نمونه نانوکامپوزیتی ساخته شده پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری در مقایسه با آلومینیوم خالص را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با ایجاد ذرات فاز تقویت‌کننده (فازهای ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr و Al_2O_3)، سختی نمونه نانوکامپوزیتی افزایش یافته است. افزایش سختی به دلیل حضور ذرات سرامیکی، توسط قانون مخلوط‌ها نیز تأیید می‌شود [19,20]. سختی نمونه نانوکامپوزیتی در حدود ۹۸ ویکرز بوده که بیش از سه برابر سختی آلومینیوم خالص (۳۳ ویکرز) می‌باشد.

این افزایش سختی ناشی از وارد کردن ذرات

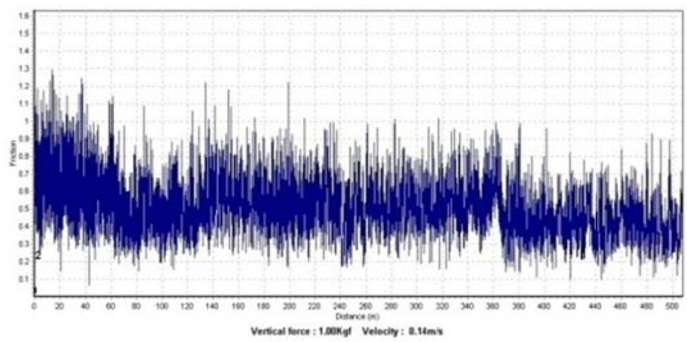
سخت به زمینه آلومینیـومی، کـاهش انـدازه دانـه‌هـای آلومینیوم تا گستره نانومتری و نیز توزیع یکنواخـت‌تـر ذرات ثانویه با فاصله کم بین آنها می‌باشـد کـه همگـی منجر به ایجاد موانع متعدد در مقابل حرکت نابجایی‌هـا می‌شوند [21,23].



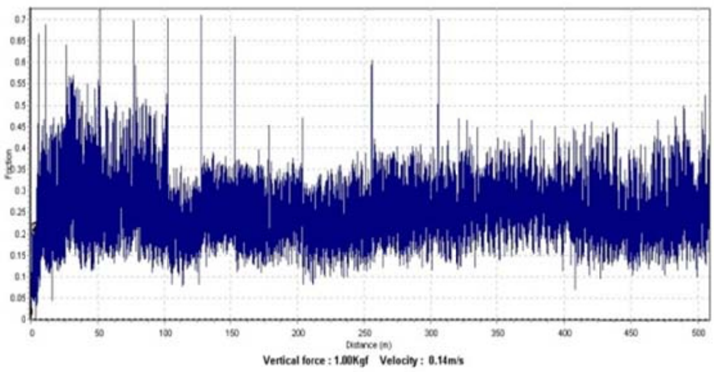
شکل ۸ سختی نمونه‌های نانوکامپوزیتی و آلومینیوم خالص

بررسی رفتار سایشی نمونه‌های نانوکامپوزیت

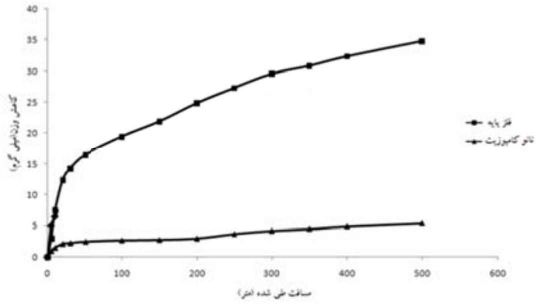
جهت بررسی رفتار سایشی نانوکامپوزیت با توجه به طولی بودن نمونـه، از آزمـون سـایش لغـزش رفـت و برگشتی استفاده شد. آزمون سایش تحت بار ۱۰ نیوتن و سرعت سایش ۰/۱٤ m/s و مسافت سایش ۵۰۰ متـر انجام شد. آزمون سایش روی دو نمونـه شـامل نمونـه آلومینیومی خالص و نمونه نانوکامپوزیتی انجام گرفت. شکل هـای (۹) و(۱۰) نمودارهـای ضـریب اصـطکاک آلومینیـوم خـالص و نمونـه نانوکامپوزیـت پـس از ۵۰ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهند. نکته قابل توجـه در شـکل‌هـای (۹) و(۱۰) نوسـانات زیـاد در ضـریب اصطکاک است. این نوسانات ناشی از چسبیدن و جـدا شدن مکرر ذرات سایش روی سطح سایش اسـت کـه باعث افـزایش و کـاهش نیـروی درگیـر میـان سـوزن ساینده و سطح قطعه می‌شود.



شکل ۹ نمودار تغییرات ضریب اصطکاک آلومینیوم خالص بر حسب مسافت طی شده



شکل ۱۰ نمودار تغییرات ضریب اصطکاک نانو کامپوزیت برحسب مسافت طی شده



شکل ۱۱ نمودار مقایسه‌ای کاهش وزن حاصل از آزمایش سایش بر حسب مسافت طی شده برای فلز پایه و نمونه نانوکامپوزیت

نکته مشترک در نمودارهای ضریب اصطکاک این است که در ۱۰۰ متر اولیه ملاحظه می‌شود که ضریب اصطکاک به مرور افزایش یافته است و سپس با رسیدن به مقدار مشخصی، روند ثابتی را پی می‌گیرد. مشاهده روند افزایشی ناشی از حذف تدریجی لایه اکسیدی از سطح نمونه و افزایش اثر مولفه چسبان در ضریب اصطکاک و نیز افزایش تعداد ذرات سایشی است که بین سطوح درگیر به دام افتاده و سایش خراشان را در ادامه باعث می‌گردد.

با مقایسه نمودار ضریب اصطکاک در شکل‌های (۹) و(۱۰) ملاحظه می‌شود که انجام فرآیند آسیاکاری و ساخت نانوکامپوزیت و ایجاد ذرات تقویت‌کننده باعث کاهش ضریب اصطکاک شده است. میانگین ضریب اصطکاک برای نمونه‌های فلز پایه و نمونه نانوکامپوزیت به ترتیب ۰/۶ و ۰/۲۵ بدست آمد. به منظور بررسی دقیق‌تر رفتار سایشی و تاثیر ایجاد ذرات تقویت کننده، از نمودار مقایسه‌ای کاهش وزن نمونه‌ها در حین آزمایش سایش استفاده شد. با در نظر گرفتن نمودار مربوط به کاهش وزن فلز پایه، مشاهده می‌شود که سایش در کل مسافت حالت ناپایدار داشته و روند صعودی کاهش وزن در مسافت‌های بالا نیز مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، طبق رابطه (۱٤) افزایش ضریب اصطکاک (K) و کاهش سختی (H) باعث افزایش نرخ سایش (k) و کاهش مقاومت سایشی می‌گردد. افزایش سختی در نمونه نانوکامپوزیتی می‌تواند به عنوان یک راه حل برای بهبود خواص سایشی مطرح باشد [24].

$$k = \frac{K}{H} \qquad (۱٤)$$

مطابق با شکل (۱۱)، کاهش وزن مربوط به نمونه کامپوزیت نسبت به آلومینیوم خالص کمتر است. همچنین، ملاحظه می‌شود که رفتار سایشی این نمونه از ابتدا سایش پایدار است که با نتایج حاصل از تحقیق Miyajim تطابق دارد [25]. ذرات تقویت کننده به دلیل تحمل بیشتر بار اعمالی و تاثیر بر توقف سیلان پلاستیک و چسبندگی زمینه باعث کاهش شدید در نرخ سایش و حذف کامل رفتار سایش ابتدایی (سایش آبندی) شده است. این مطلب با در نظر گرفتن سختی بالاتر این نمونه نسبت به فلز پایه قابل توجیه است. نتایج نشان دادند که انطباق خوبی بین نرخ سایش محاسبه شده از دو رابطه (۳) و (۱٤) وجود دارد.

نرخ سایش برای فلز پایه ۰/۰٦۹٦ mg/m و برای نانوکامپوزیت ۰/۰۱۰۸ mg/m بدست آمد. ذرات تقویت کننده سرامیکی به عنوان حامل نیرو عمل می‌کنند و به علت سختی بسیار بالایشان کاهش بسیار زیادی در نیروی مستقیم میان سوزن ساینده فولادی و زمینه آلومینیومی ایجاد می‌کنند، بدین ترتیب باعث بهبود فوق‌العاده در خواص سایشی می‌شوند.

نتیجه‌گیری

۱- پس از عملیات حرارتی مخلوط پودری

آسیاب‌شده، فازهای اکسید آلومینیوم، اکسید زیرکونیوم و ترکیب بین فلزی Al_3Zr تشکیل شد.

۲- چنانچه فعال‌سازی مکانیکی قبل از فرآیند تف‌جوشی صورت نگیرد، آلومینیم ذوب شده و بدون هیچگونه تغییری پس از سرد شدن به حالت اولیه باز می‌گردد. لذا برای تولید کامپوزیت نیاز به فعالسازی و فراهم نمودن مقدمات لازم جهت شرکت آلومینیم مذاب در این فرآیند وجود دارد.

۳- .با ایجاد ذرات فاز تقویت‌کننده، یعنی فازهای ترکیب بین‌فلزی Al_3Zr و Al_2O_3، سختی نمونه نانوکامپوزیتی در حدود ۹۸ ویکرز رسید که بیش از سه برابر سختی آلومینیوم خالص (۳۳ ویکرز) می‌باشد.

٤- نتایج آزمون سایش حاکی از تأثیر قابل ملاحظه حضور فازهای Al_3Zr و Al_2O_3 در کاهش نرخ سایش قطعات تولید شده بود. نرخ سایش برای فلز پایه ۰/۰٦۹٦ mg/m و برای نمونه نانوکامپوزیتی ۰/۰۱۰۸ mg/m بدست آمد.

مراجع

1. Miracle, D.B,. "Metal Matrix Composites–from Science to Technological Significance,",*Compos. Sci. Technol*., Vol. 65, pp. 2526-2540 ,(2005).
2. Ozdemir , I., Ahrens S., Mucklich S., Wielage B ,. "Nanocrystalline Al–Al۲O۳p and SiCp Composites Produced by High-Energy Ball Milling", *J. Mater. Process. Technol*., Vol. 205, pp. 111-118,(2008).
3. Brandes , E.A., Brook G.B ,. "Smithells Light Metals HandBook,", Utterworth-Heinemann, Oxford , (1998).
4. Williamson, K., Hall W.H" **,.**X-ray Line Broadening from Field Aluminium and Wolfram **,**"*Acta Metall* **,.**Vol.10 , pp. 31-210, (1953).
5. Markmann, J., Yamakov, V., Weissmuller, J,. "Validating Grain Size Analysis from X-ray Line Broadening :A Virtual Experiment", *Scr .Mater* ,.Vol..59, pp 15-18, (2008).
6. Suryanarayana , C ,. "Mechanical Alloying and Milling", *Prog. Mater Sci*., Vol. 46, pp. 1-184,(2001).
7. Akacs, L,. "Self-Sustaining Reactions Induced by Ball Milling", *Prog. Mater Sci*., Vol. 47, pp. 355-414,(2002).
8. Botta, W.J., Tomasi, R., Pallone, E.M.J.A., Yavari, A.R ,."Nanostructured Composites Obtained by Reactive Milling ,"*Scr. Mater*., Vol. 44, pp. 1735-1740., (2001)
9. Smolyakov, V.K., Lapshin, O.V., Boldyrev, V.V,. "Macroscopic theory of mechanochemical synthesis in heterogeneous systems ,"*Int. J. Self Propag. High Temp*. Synth., Vol. 16, pp. 1-11., (2007)
10. Butyagin, P,. "Mechanochemical Synthesis :Mechanical and Chemical Factors ,"*J. Mater. Synth* . Process .Vol. 8, pp. 205-211,(2007) .

11. Kommel, L., Kimmari, E,. "Solid phase's transformations in boron carbide based composites during heat treatment", Solid State Phenomena, Vol. 138, pp. 175-180, (2008)
12. Witkin, D.B., Lavernia, E.J,. "Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling", *Prog. Mater Sci.*, Vol. 51, pp. 1-60, (2006).
13. Xun, Y., Lavernia, E.J., Mohamed, F.A,. "Synthesis of nanocrystalline Zn-22 Pct Al using cryomilling ,"*Metall. Mater. Trans.* A, Vol. 35, pp. 573-581, (2004).
14. Enayati, M.H., Aryanpour, G.R., Ebnonnasir , A ,."Production of Nanostructured WC–Co powder by ball milling ," *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, Vol. 27, pp. 159-163, (2009)
15. Hegue Zhu, Jing Min, "In Situ fabrication of) Al_2O+Al_3Zr)/Al composites in an Al-ZrO_2 system ", Nanjing ,PR China, (2010).
16. Hasan, S ,. Panjepour, M,. Shamanian, M ,. Ghaei , A ,. "A Tension Analysis During Oxidation of Pure Aluminum Powder Particles :Non-isothermal Condition ", *Oxidation of Metals* .Vol.82, pp.209-224, (2014)
17. Hasani S ,.Panjepour M ,.Shamanian M,. "Non-Isothermal Kinetic Analysis of Oxidation of Pure Aluminum Powder Particles ", Oxidation of Metals .Vol.81, pp.299-313, (2014).
18. Hasani, S ,. Panjepour, M ,. Shamanian , M ,. "The Oxidation Mechanism of Pure Aluminum Powder Particles ,"*Oxidation of Metals* .Vol.78, pp.179-195, (2012)
19. German, R.A ,. "Sintering Theory and Practice", *John Wiley & Sons Inc* ,.New York, (1996).
20. Fang , F ,.Agrawal, D.K ,. Roy, R ,. Angerer, P ,.Skandan , G ,. "The Microwave Sintering of Nano-phase MgO ,TiO_2 and Cu Metal Powders", Proceedings in Sintering , Penn State University , Pennsylvania ,USA, (2003).
21. Panda S.S ,.Upadhyaya A ,.Agrawal D , "Microwave Sintering of Aluminum Alloys", *J .Mater . Sci*,.Vol. 42, pp. 966-978, (2007).
22. Rahimian, M,. Parvin, N ,. Ehsani, N,. "Investigation of Particle Size and Amount of Alumina on Microstructure and Mechanical Properties of Al Matrix Composite Made by Powder Metallurgy ," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 1038-1031, (2010)
23. Dieter, G.E ,. "Mechanical Metallurgy", third edition , McGraw-Hill, (1976).
24. Gwidon S ,."Wear :Materials ,Mechanisms and Technology", John wiley, New York, (2005)
25. Miyajima T., Iwai Y,. "Effects of Reinforcements on Sliding Wear Behavior of Aluminum Matrix Composites", *Wear*, Vol. 255(1-6), pp.606-616, (2003).